

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-043288

(43)Date of publication of application : 23.02.1993

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
 C04B 24/18
 C08F222/06
 C08L 29/10
 C08L 35/08
 // C08F216/16
 C08F299/02

(21)Application number : 03-329060

(71)Applicant : W R GRACE & CO

(22)Date of filing : 12.12.1991

(72)Inventor : KOYATA HIDEO
 TSUTSUMI TOMOYUKI

(30)Priority

Priority number : 02401749

Priority date : 12.12.1990

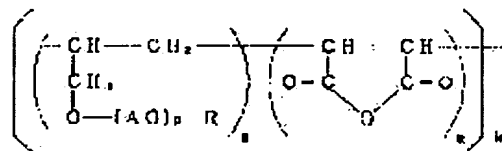
Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a cement dispersant composition improved in cement dispersibility and slump loss prevention property by mixing a specified ethylenic copolymer, lignin sulfonic acid (sulfonate) and anion interface activating agent in a prescribed weight ratio.

CONSTITUTION: This cement dispersant composition is produced by mixing (A) ethylenically unsaturated compound/maleic anhydride co-polymer or hydrolyte thereof, (B) lignin sulfonic acid (sulfate) and (C) an anion surface activating agent so that the weight ratio of components A and B can become from 1:99 to 50:50 and the component C can become 0.1 to 50 wt.% in the total amount of components A and B in 100 wt.%. In the formula, R represents the hydrocarbon of 1-40C and AO represents the oxyalkylene of 2-18C. Besides, (p) represents 1 to 200, (m) and (n) represent each 1 to 3 and (k) represents 1 to 100. Further, an ethylenically unsaturated compound cell and a maleic anhydride compound cell consisting of the formula can be block-bound or random-bound as well.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3224408

[Date of registration] 24.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-43288

(43) 公開日 平成5年(1993)2月23日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 24/26		Z 2102-4G		
24/18		2102-4G		
24/26		H 2102-4G		
C08F222/06	MLT	7242-4J		
C08L 29/10	LGZ	6904-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1 (全8頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-329060	(71) 出願人	590001706 ダブリュー・アール・グレース・アンド・ カンパニー・コーン W R GRACE & CO-CONN アメリカ合衆国ニューヨーク州10036-779 4, ニューヨーク, アベニュー・オブ・ジ ・アメリカス 1114
(22) 出願日	平成3年(1991)12月12日	(72) 発明者	小谷田 秀雄 神奈川県横浜市泉区緑園6丁目27番1-20 1
(31) 優先権主張番号	特願平2-401749	(72) 発明者	堤 智之 神奈川県横浜市栄区笠間町285番地
(32) 優先日	平2(1990)12月12日	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

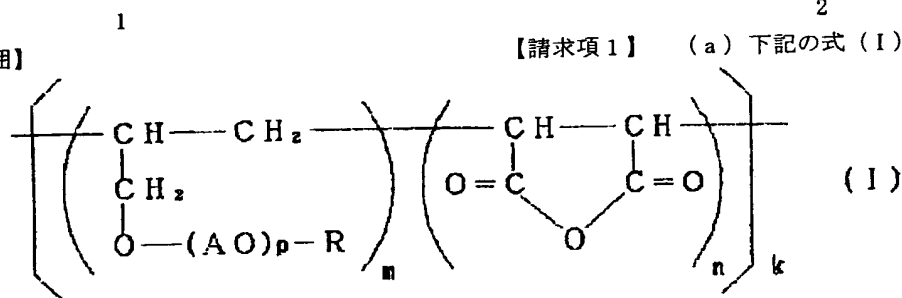
(54) 【発明の名称】 セメント分散剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明はセメントの分散を容易にする組成物に関する。

【構成】 エチレン性不飽和化合物と無水マレイン酸との共重合体とリグニンスルホン酸又はその塩および陰イオン界面活性剤を含む。

【特許請求の範囲】



単量体単位(1)

単量体単位(2)

〔式中、Rは炭素数1～40の炭化水素基を表わし、A Oは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上のときは、ブロック状に結合していてもランダム状に結合していてもよく、pは前記オキシアルキレン基の平均付加モル数で1～200の数を表わし、mおよびnは独立に1～3の整数を表わし、kは1～100の整数を表わし、単量体単位(1)および単量体単位(2)はブロック状に結合していてもランダム状に結合していてもよい。〕で表わされる共重合体、あるいはその加水分解物またはその塩；

(b) リグニンスルホン酸またはその塩；および

(c) 少なくとも1種の陰イオン界面活性剤を含み、前記(a)成分と(b)成分の重量比が1：99～50：50であり、前記(c)成分が、前記(a)成分と

(b)成分の合計量100重量部に対し、0.1～50重量部であるセメント分散剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水硬性セメント組成物の分散剤組成物に関するものであり、更に詳しくは、セメント組成物であるコンクリート、モルタルまたはペーストの単位水量を減らした場合におけるワーカビリティの経時による低下を防止することで、その施工性、作業性を大幅に改善することを可能とするセメント分散剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】モルタルやコンクリートなどのセメント配合物は、セメントと水との水和反応などにより、時間の経過と共に配合物は流動性を失い、施工性、作業性の低下をきたす。この現象は、一般にスランプロスと呼ばれている。この問題を解決するために種々の提案がされている。

【0003】例えば、流動化コンクリートに遅刻剤を添

加する方法、β-NSF等の顆粒状流動化剤を使用する方法（特開昭54-139929）、徐放性薬剤を使用する方法（例えば特開昭60-16851）等があげられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような方法ではスランプロス防止において効果が小さい、あるいは実用上に問題点がある等の欠点を有しており、必ずしも有効な方法でない。すなわち、化学的凝集を防止する目的で、オキシカルボン酸等の硬化遅延剤を添加した場合、セメントの水和反応は遅延できても物理的凝集を防止することは困難であり、必ずしもスランプロス防止するには至らない。また、硬化遅延に支障のない添加領域では、十分には対処できない。

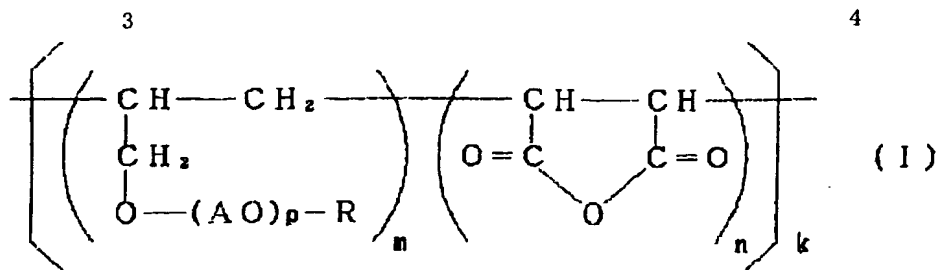
【0005】また、β-NSF等の顆粒状流動化剤を使用した場合、ある程度スランプロス防止効果はあるが、顆粒状流動化剤が硬化後のコンクリート中に局在的に残存することもあり、強度、耐久性の低下などの欠点も有する。

【0006】一方、オレフィンとエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物との水不溶性の共重合体等の徐放性薬剤を使用した場合、スランプロス防止効果は認められるが、水不溶性の共重合体が沈降することでその取り扱いが容易でない、あるいは保存安定性に欠けるといった欠点を有し、また、経済性を加味した場合、必ずしも有効な方法ではない。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は叙上の如き、従来の問題点を解決すべく開発されたセメント分散剤組成物を提供するものである。

【0008】すなわち、本発明者らは、以上の問題点を解決すべく鋭意研究した結果、下記式(I)、



単量体単位(1)

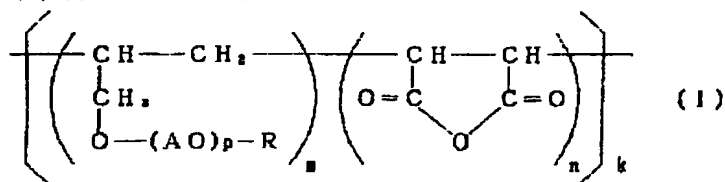
単量体単位(2)

で示される、アルキレンエーテルを側鎖に持つエチレン性不飽和化合物と無水マレイン酸との共重合体、あるいはその加水分解物またはその加水分解物の塩と、リグニンスルホン酸またはその塩と、オキシカルボン酸またはその塩などの陰イオン界面活性剤の1種または2種以上とを組み合わせることにより、従来のセメント分散剤に

10 比べてスランプロス低減性に優れ、しかも低硬化遅延性であるセメントの分散剤組成物を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】すなわち、本発明のセメント分散剤組成物は、

(a) 下記の式(I)



単量体単位(1)

単量体単位(2)

〔式中、Rは炭素数1～40の炭化水素基を表わし、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上のときは、ブロック状に結合していてもランダム状に結合していてもよく、pは前記オキシアルキレン基の平均付加モル数で1～200の数を表わし、mおよびnは独立に1～3の整数であり、kは1～100の整数であり、また単量体単位(1)および単量体単位(2)はブロック状に結合していてもランダム状に結合していてもよい。〕で表わされる共重合体、あるいはその加水分解物またはその塩；

(b) リグニンスルホン酸またはその塩；および

(c) 少なくとも1種の陰イオン界面活性剤を含み、前記(a)成分と(b)成分の重量比が1：99～50：

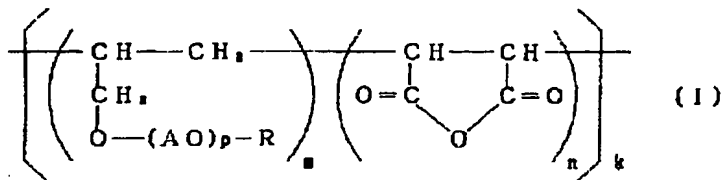
50であり、前記(c)成分が、前記(a)成分と

(b)成分の合計量100重量部に対し、0.1～50重量部であることを特徴とするセメント分散剤組成物である。

【0010】本発明のセメント分散剤組成物は、著しい硬化遅延を起こすことはなく、また硬化後の強度に悪影響を与えることもなく、しかも経済的に有利であるという利点を持つ。

【0011】本発明のセメント分散剤は3成分を必須とし、第1の成分〔(a)成分〕は下記の式(I)で表わされる共重合体である。

【0012】



単量体単位(1)

単量体単位(2)

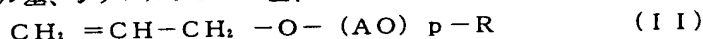
〔式中、Rはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基またはアラルキル基から選択される炭素数1～40の炭化水素基を表わし、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表わし、2種以上のときは、ブロック状に結合していてもランダム状に結合していてもよい。なおAはアルキレン基を表わし、Oは酸素原子を表わす。pは前記AO基の平均付加モル数で1～200の数を表わ

し、mおよびnは独立に1～3の整数を表わし、kは1～100の整数を表わす。また共重合体を構成する単量体単位(1)および単量体単位(2)はブロック状に結合していてもランダム状に結合していてもよい。〕第1の成分である共重合体は、無水物、その部分または全加水分解物あるいはその加水分解物の塩のいずれをも用いることができる。

50 【0013】式(I)においてAOで示される炭素数2

～18のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基、オキシスチレン基、オキシドデシレン基、オキシテトラデシレン基、オキシヘキサデシレン基、オキシオクタデシレン基等があるが、特に炭素数2～4のオキシアルキレン基が好ましい。AOは2種以上のオキシアルキレン基を含んでいても良く、この場合、ブロック状に付加していても、ランダム状に付加していてもよい。

【0014】Rで示される炭素数1～40の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、オレイル基、オクタルドデシル基、デシルテトラデシル基、ペンシル基、クレジル基、ブチルフェニル基、ジブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフェニル基、ジノニルフェニル基、ナ



〔式中、A、Rおよびpは式(I)で定義したものと同一〕で表わされるアルケニルエーテルと無水マレイン酸との塊状または溶液重合により製造することができる。もし必要であるならば、本発明において使用する共重合体は、少量の共重合可能な他のモノマー、例えばスチレン、アルファ-オレフィン、酢酸ビニルを含有してもよい。その量は通常共重合体(I)の3重量%以下、好ましくは1重量%以下である。重合は有機過酸化物質またはアゾ化合物等の重合開始剤の存在下で行なう。

【0019】本発明のセメント分散剤組成物の第2の成分はリグニンスルホン酸またはその塩であって、これを前記共重合体と組み合わせ使用してはじめて好ましい結果が得られる。リグニンスルホン酸塩は減水剤として使用されているが、硬化遅延や強度の減少等好ましくない効果を示すことが知られている。しかし本発明のセメント分散剤組成物はこれらの効果を実質的に軽減するものである。

【0020】本発明のセメント分散剤組成物の第2の成分として使用されるリグニンスルホン酸又はリグニンスルホン酸塩は特に限定されないが、限外ろ過によって低分子量や糖類を除く処理を行った精製物が好ましい。

【0021】リグニンスルホン酸塩の好ましい例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩をあげることができる。

【0022】本発明のセメント分散剤組成物の構成に必要な第3の成分は少なくとも1種の陰イオン界面活性剤であり、該陰イオン界面活性剤は特に限定されないが、

フチル基、スチレン化フェニル基等がある。

【0015】共重合体の数平均分子量は特に限定されないが、1000～200000が好ましい。

【0016】共重合体の加水分解物とは、共重合体中の無水マレイン酸単位〔単量体単位(2)〕の加水分解により生じるマレイン酸加水分解物単位を有する生成物という。

【0017】また共重合体の加水分解物の塩とは、該マレイン酸加水分解物単位に形成される塩をいう。その例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の有機アミン塩をあげることができる。これらの塩の中で好ましい塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩をあげることができる。

【0018】前記式(I)で表わされる共重合体は、特開平1-297411号公報記載の方法により製造することができる。すなわち、次式(II)

オキシカルボン酸およびその塩がある。オキシカルボン酸およびその塩の例としては、グルコン酸、グルコヘpton酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸およびこれらオキシカルボン酸のリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カリウム等のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩をあげることができる。

【0023】本発明のセメント分散剤組成物を構成する第1の成分、第2の成分および第3の成分の使用比率の範囲は大きい、スランプロスの低減性と低硬化遅延性の点より、第1の成分と第2の成分の重量比が1:99～50:50、好ましくは3:97～30:70である。前記重量比が1:99未満ではこれら成分の組み合わせ効果が十分に発揮されず、また50:50を越えても該組み合わせ効果が発揮されないうえに経済的にも不利である。

【0024】また第3の成分は、前記第1の成分および第2の成分の合計量100重量部に対し、0.1～50重量部、好ましくは2～20重量部の割合で使用される。0.1重量部未満では第3の成分の使用効果が小さく、一方50重量部を越えると硬化遅延が生じるので好ましくない。

【0025】本発明の望ましい効果を発揮するセメント分散剤組成物の使用量は一般にセメント組成物中のセメント100重量部に対して0.05～5重量部であり、好ましくは0.2～1重量部である。

【0026】またその他の公知のセメント混和剤、例えば空気連行剤、防水剤、強度増進剤、消泡剤、硬化促進剤等の併用も可能である。これらの添加剤は、セメント

分散剤組成物とともに、先だって、あるいは後にセメント組成物と混合することができる。

【0027】一方、本発明のセメント分散剤組成物は、ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬性セメント、および石膏等のセメント以外の水硬性材料等に用いることができる。

【0028】本発明のセメント分散剤組成物の使用方法としては、例えば練り混ぜ水に溶解した後セメント組成物調整時に練り混ぜ水と同時に添加する方法、あるいは既に練り上がったセメント組成物に添加する方法等のいずれの方法も採用できる。本発明のセメント分散剤組成物は水系スラリーとして、あるいは乾燥粉末混合物として供給することができる。水系スラリーの場合、スラリー中の固形成分は通常 1 ～ 40 重量%である。

【0029】本発明のセメント分散剤組成物が優れた性能を発揮する理由は、リグニンスルホン酸またはその塩およびオキシカルボン酸またはその塩などの陰イオン界面活性剤が通常のセメント分散剤としての働きをする傍ら、セメント中のアルカリにより加水分解した共重合体のカルボキシル基がセメント粒子表面へ吸着し、これと同時に主鎖から伸びるポリオキシアルキレン基のまわりに水和層が形成され、これがセメント粒子の分散性を保持するためと推定される。このため、優れた分散性能とスランプロス防止性能を併せ持つて発揮すると考えられる。

【0030】

【発明の効果】本発明のセメント分散剤組成物は、モルタルやコンクリート等のセメント組成物に対して、大き

第 1

な硬化遅延性をもたらすことなく高い流動性を発揮し、しかも優れたスランプロス防止性能を有しているため、土木、建築工事において著しく作業性の改善をもたらすものである。

【0031】従って、本発明にかかるセメント分散剤組成物は、種々の用途に用いることができる。例えば、レディミクストコンクリートをはじめとするコンクリートの流動化剤として、またプラント同時添加型の場合における高性能 AE 減水剤として、あるいはコンクリート 2 次製品製造用高性能減水剤として有効に使用できるものである。

【0032】以下、本発明によるセメント分散剤組成物について実施例をもって詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0033】

【実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 12】第 1 表に示す調査に基づき、50 リットル強制練りミキサーを用い、40 リットルのコンクリート材料と第 2 表に示す所定のセメント分散剤組成物を投入し、90 秒間練り混ぜを行い、スランプ 18 cm、空気量 4 ～ 5 容量% (目標の空気量に達成させるために、デンカグレース社製空気連行剤 “AE-140D” を使用) の流動化コンクリートを調整した。練り上がり後、練り舟に移し、30 分毎に所定の回数切り返しを行い、60 分後までの経時変化を測定した。尚、スランプ、空気量、圧縮強度および凝結時間の測定方法や圧縮強度供試体の採取方法は、すべて日本工業規格 (JIS A6204) に準拠して行った。結果を第 4 表に示す。

【0034】調査

表

単 位 量 (kg/m ³)				水セメント比 (%)	細骨材率 (%)
セメント ¹⁾	水 ²⁾	細骨材 ³⁾	粗骨材 ⁴⁾		
320	160	861	935	51	49

ブレンコンクリートからの減水率：20%

1) セメント：普通ポルトランドセメント

(宇部社製ユニオンセメント)

2) 水：水道水

3) 細骨材：相模川産

(比重 2.53, 粗粒率 [F. M.] 2.83)

4) 細骨材：青梅産砕石

(比重 2.64, 粗粒率 [F. M.] 6.60)

共重合体は特開平 1-297411 号公報に記載されている実施例に準拠して製造し、第 3 表に示す共重合体

(1) ～ (6) を得、これを用いた。

【0035】

第 2 表

実施例	セメント混和剤	添加量 (対セメント重量%)
1	LS / 共重合体(1) / グルコン酸Na	0.40/0.06/0.04
2	LS / 共重合体(2) / グルコン酸Na	0.40/0.07/0.04
3	LS / 共重合体(3) / グルコン酸Na	0.40/0.10/0.04
4	LS / 共重合体(4) / グルコン酸Na	0.40/0.07/0.04
5	LS / 共重合体(5) / グルコン酸Na	0.40/0.08/0.04
6	LS / 共重合体(6) / グルコン酸Na	0.40/0.07/0.04
7	LS / 共重合体(1) / グルコン酸Na	0.20/0.11/0.04
8	LS / 共重合体(1) / グルコン酸Na	0.30/0.09/0.04
9	LS / 共重合体(1) / グルコヘプトン酸Na	0.40/0.06/0.04
比較例		
1	LS / 共重合体(1)	0.40/0.10
2	LS / グルコン酸Na	0.40/0.11
3	LS / 共重合体(1)	0.30/0.12
4	LS / グルコン酸Na	0.30/0.14
5	共重合体(1)	0.17
6	共重合体(2)	0.20
7	共重合体(3)	0.25
8	共重合体(4)	0.20
9	共重合体(5)	0.20
10	共重合体(6)	0.20
11	共重合体(1) / グルコン酸Na	0.14/0.04
12	LS	0.60

但し、LS : リグニンスルホン酸カルシウム塩

第 3 表

共重合体	式 (I)					
	A O	p	R	m	n	k
(1)	C_2H_4O	1 1	CH_3	1	1	30
(2)	C_2H_4O	3 3	CH_3	1	1	10
(3)	C_2H_4O	6 8	CH_3	1	1	10
(4)	$(C_2H_4O)(C_3H_6O)$ (ランダム) 1 : 1	1 5	$n-C_4H_9$	1	1	20
(5)	$(C_2H_4O)(C_3H_6O)$ (ランダム) 1 : 4	3	CH_3	1	1	40
(6)	$(C_2H_4O)(C_3H_6O)$ (ランダム) 1 : 1	1 0	$n-C_4H_9$	1	1	60

第 4 表

実施例	混練り直後		30 分 後		60 分 後		凝結時 間の遅れ ¹⁾ (分)	圧縮強度 (kg/cm ²)	
	スランプ (cm)	空気量 (容量%)	スランプ (cm)	空気量 (容量%)	スランプ (cm)	空気量 (容量%)		1 週	4 週
1	18.6	4.6	18.2	4.4	17.8	4.3	+75	188	410
2	18.3	4.3	17.9	4.0	17.2	4.1	+70	182	408
3	19.0	4.9	18.6	4.8	18.2	4.8	+70	179	402
4	18.4	4.5	17.9	4.3	17.5	4.1	+70	185	408
5	18.2	4.1	17.5	3.7	17.2	3.9	+90	180	412
6	18.8	4.8	18.1	4.8	17.6	4.4	+75	177	409
7	18.6	4.4	18.0	4.2	17.0	3.9	+80	185	410
8	19.0	4.1	18.5	4.4	17.0	4.0	+75	188	414
9	18.5	4.7	17.7	4.4	17.2	4.1	+75	181	405
比較例									
1	18.8	4.6	17.1	4.2	14.5	4.0	+ 90	174	407
2	18.4	4.8	16.8	4.6	12.8	4.1	+160	176	407
3	18.2	4.1	14.8	4.1	12.0	3.6	+ 80	181	413
4	18.8	4.4	13.9	3.9	12.2	3.8	+210	171	409
5	18.5	4.5	14.8	4.5	10.6	4.4	+155	180	420
6	18.7	4.6	14.5	4.2	9.8	3.9	+ 90	181	411
7	18.1	4.9	15.5	4.7	11.0	5.1	+ 80	177	403
8	18.2	4.5	15.0	4.1	12.5	4.2	+ 90	179	415
9	18.6	4.2	15.2	4.4	12.2	3.9	+120	177	411
10	18.7	4.3	15.2	4.3	13.0	4.5	+100	183	415
11	18.2	4.1	14.8	3.9	11.6	4.1	+130	180	423
12	18.7	4.6	16.3	4.1	12.5	3.9	+110	172	423

1) プレーンコンクリートからの始発の遅れ時間

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

35/08

// C08F216/16

299/02

識別記号

LJW

MKY

MRS

庁内整理番号

7242-4J

6904-4J

7442-4J

F I

技術表示箇所